


ELECTRON SOURCE, ITS MANUFACTURE AND MANUFACTURING EQUIPMENT, IMAGE-FORMING DEVICE, AND ITS MANUFACTURE

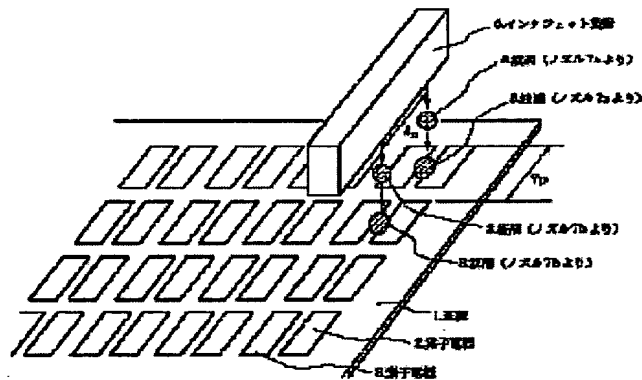
Patent number: JP11025851
Publication date: 1999-01-29
Inventor: MITSUMICHI KAZUHIRO; SHIGEOKA KAZUYA;
HASEGAWA MITSUTOSHI; MISHIMA SEIJI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: H01J9/02; H01J9/02; (IPC1-7): H01J9/02
- european: H01J9/02B4
Application number: JP19980137415 19980506
Priority number(s): JP19980137415 19980506; JP19970134466 19970509

Also published as:
 US6210245 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11025851

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture an electron source with no dispersion in the characteristic of electron emission elements and an image-forming device at a short time.
SOLUTION: In the manufacturing method of an electron source having a plurality of electron-emitting parts, an electron-emitting part forming material 8 is outputted from a plurality of output parts 7a-7b, the discharge state from each output part is detected, the discharge state from each output parts is adjusted based on the detected results, and the material 8 is attached to a plurality of attaching parts in the adjusted discharging state. A member in which an image is formed with electrons emitted from an electron-emitting part is arranged, facing an electron source obtained.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25851

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 J 9/02

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02

E

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-137415

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-134466

(32) 優先日 平9(1997) 5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 三道 和宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 重岡 和也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 光利

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊東 哲也 (外2名)

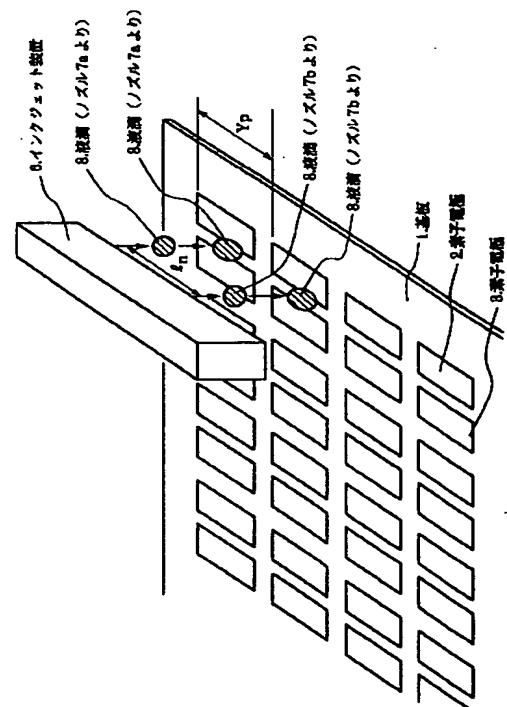
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子源、その製造方法及び製造装置並びに画像形成装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各電子放出素子の特性にばらつきのない電子源および画像形成装置をより短時間で製造する。

【解決手段】 複数の電子放出部5を有する電子源の製造方法であって、電子放出部形成材料8を複数の出力部7a~7bから出力し、各出力部からの吐出状態を検出し、この検出結果に基づいて各出力部からの吐出状態を調整して、調整した吐出状態で材料8を複数の被付与部に付与する。そして、得られた電子源に対向して、電子放出部が放出する電子によって画像が形成される部材を配置することにより画像形成装置を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の電子放出部を有する電子源の製造方法であって、

前記電子放出部を形成するための材料を複数の出力部から出力し、各出力部からの吐出状態を検出し、この検出結果に基づいて各出力部からの吐出状態を調整して、該調整した吐出状態で前記材料を前記材料の複数の被付与部に付与することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項 2】 前記調整する吐出状態は、各出力部からの吐出量である請求項 1 に記載の電子源の製造方法。

【請求項 3】 前記複数の出力部からの材料の付与を、前記複数の被付与部に対して概略同時に行う請求項 1 または 2 に記載の電子源の製造方法。

【請求項 4】 前記材料の付与は、前記出力部と前記被付与部との相対位置を移動させながら行う請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 5】 前記吐出状態の調整は、各出力部から前記材料を吐出させるための駆動信号を調整することにより行う請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 6】 前記材料の付与は、少なくとも前記材料を含む液体を付与することによって行う請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 7】 前記材料の付与は、インクジェット方式によって行う請求項 6 に記載の電子源の製造方法。

【請求項 8】 前記材料の付与は、熱的エネルギーを利用して前記材料に気泡を発生させ、この気泡の生成に基づいて前記材料を吐出する方式によって行う請求項 7 に記載の電子源の製造方法。

【請求項 9】 前記材料の付与は、圧電素子によって前記材料を吐出することによって行う請求項 7 に記載の電子源の製造方法。

【請求項 10】 前記電子放出部は、素子電極間に設けられるものである請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 11】 前記材料は、導電性材料を含む請求項 1 乃至 10 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 12】 前記被付与部に付与された材料に通電することによって前記電子放出部を形成する工程を更に有する請求項 1 乃至 11 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 13】 前記吐出状態の調整は、各出力部からの吐出状態を同じ状態に近づける調整である請求項 1 乃至 12 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 14】 前記複数の出力部のそれぞれは、それぞれが前記被付与部を複数有する複数の領域に対応しており、各出力部が、対応する領域内の複数の被付与部に対して順次前記材料を付与する請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の電子源の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 14 いずれかに記載の電

子源の製造方法によって製造されたことを特徴とする電子源。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の電子源に対向して、該電子源の電子放出部が放出する電子によって画像が形成される部材を配置することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の製造方法によって製造されることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 18】 複数の電子放出部を有する電子源の製造装置であって、

前記電子放出部を形成するための材料をそれぞれが出力する複数の出力部と、該複数の出力部それぞれからの吐出状態を検出した結果に基づいて各出力部からの吐出状態を調整する調整手段とを有することを特徴とする電子源の製造装置。

【請求項 19】 更に、前記出力部と前記材料の被付与部を相対的に移動させる手段を有する請求項 18 に記載の電子源の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の電子放出部を有する電子源の製造方法に関する。また、該製造方法によって製造される電子源や、該電子源を用いた画像形成装置及びその製造方法や、前記電子源の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より電子放出素子には大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた 2 種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型

(以下、「FE 型」という。)、金属／絶縁層／金属型

(以下、「MIM 型」という。))や表面伝導型電子放出

素子等がある。FE 型の例としては W. P. Dyke

& W. W. Doran “Field Emission”, Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956) あるいは、C. A. Spindt “Physical Properties

of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones”, J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等に開示されたものが知られている。MIM 型では C. A. Mead, “Operation of Tunnel-Emission Devices”, J. Appl. Phys., 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0003】表面伝導型電子放出素子型の例としては、M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Phys., 10, 1290 (1965) 等に開示されたものがある。

【0004】表面伝導型電子放出素子では、基板上に形成された小面積の薄膜に膜面に平行に電流を流すことに

3

より、電子放出が生ずる。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等による SnO_2 薄膜を用いたもの、 Au 薄膜によるもの [G. Dittmer: Thin Solid Films, 9, 317 (1972)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの [M. Hartwell and C. G. Fonstad: IEEE Trans. ED Conf., 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの [荒木久 他: 真空、第 26 巻、第 1 号、22 頁 (1983)] 等が報告されている。

【0005】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として前述の M. ハートウェルの素子構成を図 21 に模式的に示す。同図において 1 は基板である。4 は導電性薄膜で、H 型形状のパターンにスパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部 5 が形成される。図中の素子電極間隔 L は 0.5 ~ 1 mm、 W は 0.1 mm で設定されている。なお、電子放出部 5 の位置および形状については不明であるので、模式図として示した。

【0006】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行なう前に導電性薄膜 4 を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理を施すことによって電子放出部 5 を形成するのが一般的である。通電フォーミングとは通電により電子放出部を形成するものであり、例えば前記導電性薄膜 4 両端に直流電圧あるいは非常にゆっくりとした昇電圧を印加通電し、導電性薄膜を局部的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部 5 を形成することである。尚、電子放出部 5 は導電性薄膜 4 の一部に亀裂を発生しその亀裂付近から電子放出を行なう。前記通電フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、上述導電性薄膜 4 に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより上述の電子放出部 5 より電子を放出せしめるものである。

【0007】上述の表面伝導型放出素子は構造が単純で製造も従来の半導体製造技術を利用可能なことから、大面積にわたって多数の表面伝導型放出素子を配列形成できる利点がある。この特徴を活かせるような色々な応用が研究されている。例としては、荷電ビーム源、表示装置等の画像形成装置が挙げられる。

【0008】本出願人により特開平 2 - 5 6 8 2 2 号公報に開示されている電子放出素子の構成を図 20 に示す。同図において、1 は基板、2 および 3 は素子電極、4 は導電性薄膜、5 は電子放出部である。この電子放出素子の製造方法としては、様々な方法があるが、例えば基板 1 に一般的な半導体プロセスにおける真空薄膜技術、フォトリソグラフィ・エッチング技術により、素子電極 2 および 3 を形成する。次に導電性薄膜 4 をスピンコートのような分散塗布法等によって形成する。その後、素子電極 2、3 に電圧を印加し通電処理を施すこと

4

によって、電子放出部 5 を形成する。

【0009】この従来例による製造方法では、大面積に渡って素子を形成するには、大規模なフォトリソグラフィ・エッチング設備が必要不可欠で、工程数も多く、生産コストが高くなるといった欠点がある。また、こうした点に鑑み、表面伝導型電子放出素子の導電性薄膜を半導体プロセスを用いずパターンニングする方法として、金属元素を含有する溶液を液滴の状態でインクジェット方式で直接付与する方法が提案されている（例えば特開平 8 - 1 7 1 8 5 0 号公報）。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 8 - 1 7 1 8 5 0 号公報等に記載の従来のインクジェット方式では、図 19 のような単一ノズルの液滴付与装置 6 で直接液滴付与するものであるため、基板がより大面積化していった際、一枚の基板を描画するのに非常に多くの時間を要し、スループットを上げるのには限界がある。

【0011】そこで本発明の目的は、複数の電子放出素子を有する大面積の電子源を製造する際に、素子部の導電性薄膜形成のスループットを向上させ、同時に導電性薄膜の均一性を向上させ、もって、素子特性のばらつきが低く、低コストでかつ容易に製造できる電子源、その製造方法及び装置並びに該電子源を有する画像形成装置及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、電子放出部の材料の付与において、新規な方法を採用した電子源の製造方法を提供する。

【0013】本発明に係わる電子源の製造方法の一つの発明は以下のように構成される。すなわち、複数の電子放出部を有する電子源の製造方法であって、前記電子放出部を形成するための材料を複数の出力部から出力し、各出力部からの吐出状態を検出し、この検出結果に基づいて各出力部からの吐出状態を調整して、該調整した吐出状態で前記材料を前記材料の複数の被付与部に付与することを特徴とする。

【0014】ここで、前記出力部としては、例えばノズルが挙げられる。また、前記電子放出部を形成するための材料は、例えば液体の状態で出力され、より具体的には液滴の状態で出力することが好ましい。また、前記材料は、電子放出部を形成するための導電性膜の材料であることが好ましい。

【0015】また、上記各発明において、前記調整する吐出状態は、各出力部からの吐出量であることが好ましい。

【0016】また、上記各発明において、前記材料の付与は、前記出力部と前記被付与部との相対位置を移動させながら行うとよい。

【0017】また、上記各発明において、前記吐出状態

の調整は、各出力部から前記材料を吐出させるための駆動信号を調整することにより行うとよい。より具体的には、駆動信号の波形を調整すればよく、また、該調整を各出力部毎に行えばよい。

【0018】また、上記各発明において、前記材料の付与は、少なくとも前記材料を含む液体を付与することにより行うのが好ましい。この場合、前記材料の付与は、インクジェット方式によって行うとよい。インクジェット方式による前記材料の付与としては、熱的エネルギーを利用して前記材料に気泡を発生させ、この気泡の生成に基づいて前記材料を吐出する方式によって行うものや、圧電素子によって前記材料を吐出することによって行うものが挙げられる。

【0019】また、上記各発明において、前記電子放出部は、素子電極間に設けられることが好ましい。特に、前記電子放出部は、表面伝導型電子放出素子の一对の素子電極間に設けられた導電性薄膜に設けられ、前記材料は該導電性薄膜の材料であることが好ましい。

【0020】また、上記各発明の製造方法は、前記被付与部に付与された材料に通電することによって前記電子放出部を形成する工程を更に有することが好ましい。例えば、該工程とは、付与された材料からなる導電性膜に通電して電子放出部を形成する通電フォーミングの工程の他に、付与された材料からなる導電性膜に形成された亀裂部に炭素もしくは炭素化合物を堆積させる活性化工程を含むものであつたりする。

【0021】また、上記各発明において、前記吐出状態の調整は、各出力部からの吐出状態を同じ状態に近づける調整であることが好ましく、より具体的には、各出力部からの吐出量を同じ量に近づける。

【0022】また、上記各発明において、前記複数の出力部のそれぞれは、それぞれが前記被付与部を複数有する複数の領域に対応しており、各出力部が、対応する領域内の複数の被付与部に対して順次前記材料を付与することが好ましい。この付与方法は、出力部と基板との相対位置の移動量を抑制することができる点で好適であり、特に、各出力部からの吐出量を調整できる本発明に好適に採用しうる。

【0023】また、本発明は、上記各発明いずれかの電子源の製造方法によって製造されたことを特徴とする電子源の発明を含む。

【0024】また、本発明は、前記電子源に対向して、該電子源の電子放出部が放出する電子によって画像が形成される部材を配置することを特徴とする画像形成装置の製造方法の発明を含む。

【0025】また本発明は、該製造方法によって製造されることを特徴とする画像形成装置の発明を含む。

【0026】また、本発明に関わる電子源の製造装置は以下のように構成される。すなわち、複数の電子放出部を有する電子源の製造装置であつて、前記電子放出部を

形成するための材料をそれぞれが出力する複数の出力部と、該複数の出力部それぞれからの吐出状態を検出した結果に基づいて各出力部からの吐出状態を調整する調整手段とを有することを特徴とする。

【0027】該発明において、更に、前記出力部と前記材料の被付与部を相対的に移動させる手段を有すると好適である。

【0028】

【発明の実施の形態】次に本発明の好ましい実施形態を示す。図10は、本発明の一実施形態に係る表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図であり、図10(a)は平面図、図10(b)は断面図である。図10において1は基板、2と3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。

【0029】基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を低減させたガラス、青板ガラス、SiO₂を表面に堆積させたガラス基板およびアルミナ等のセラミックス基板等を用いることができる。

【0030】対向する素子電極2、3の材料としては、様々な導電材料が用いることができ、Ni、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或は合金およびPd、As、Ag、Au、RuO₂、Pd-Ag等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In₂O₃-SnO₂等の透明導電体およびポリシリコン等の半導体材料等から選択することができる。

【0031】素子電極間隔L1、素子電極長さW1、導電性薄膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔L1は、好ましくは数千オングストロームから数百マイクロメートルの範囲であり、より好ましくは素子電極間に印加する電圧等を考慮して1マイクロメートルから100マイクロメートルの範囲である。

【0032】素子電極長さW1は、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数マイクロメートルから数百マイクロメートルの範囲である。素子電極2、3の膜厚dは、100オングストロームから1マイクロメートルの範囲である。なお、図10に示した構成だけでなく、基板1上に、導電性薄膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とすることもできる。

【0033】導電性薄膜4には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は素子電極2、3へのステップカバレッジ、素子電極2、3間の抵抗値および後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は数千オングストロームから数千オングストロームの範囲とするのが好ましく、より好ましくは10オングストロームより500オングストロームの範囲とするのが良い。その抵抗値は、Rsが10の2乗から10の7乗Ωの値である。なおRsは、厚さがt、幅がwで長さがlの薄膜

の抵抗 R を、 $R=R_s(1/w)$ とおいたときに現れる値で、薄膜材料の抵抗率を ρ とすると $R_s=\rho/t$ で表される。本明細書においては、フォーミング処理について通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗部分を形成する方法であればいかなる方法でも良い。

【0034】導電性薄膜4を構成する材料は、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO₂、In₂O₃、PbO、Sb₂O₃等の酸化物、HfB₂、ZrB₂、LaB₆、CeB₆、YB₄、Gd₂B₄等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、カーボン等の中から適宜選択される。

【0035】ここで述べる微粒子膜とは複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態(いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む)をとっている。微粒子の粒径は、数オングストロームから1 μ mの範囲、好ましくは10オングストロームから200オングストロームの範囲である。

【0036】図10に示した電子放出部5について説明すると、これは、導電性薄膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性薄膜4の膜厚、膜質、材料および後述する通電フォーミング等の手法等に依存したものとなる。電子放出部5の内部には、1000オングストローム以下の粒径の導電性微粒子を含む場合もある。この導電性微粒子は、導電性薄膜4を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。電子放出部5およびその近傍の導電性薄膜4には、炭素あるいは炭素化合物を含む場合もある。

【0037】次に、本発明による表面伝導型電子放出素子の導電性薄膜形成方法を述べる。本発明で用いる液滴吐出ヘッドユニットの機構としては、任意の液滴を定量吐出できるものであれば如何なる機構でもよいが、特に数十ng程度の液滴を形成できるインクジェット方式の機構等を用いることができる。インクジェット方式としては、圧電素子を用いたピエゾジェット方式、ヒーターの熱エネルギーを利用して気泡を発生させるバブルジェット方式等いずれのものでも構わない。

【0038】本発明に用いられるインクジェット方式の液滴付与装置の一例を図11、12に示す。同図において、図11は、バブルジェット方式の液滴付与装置の構成を示し、同図において、221は基板、222は熱発生部、223は支持基板、224は液流路、225は第一ノズル、226は第二ノズル、2217はインク流路間隔壁、228、229はインク液室、2210、22

11はインク液の供給口、2212は天井板をそれぞれ示す。

【0039】また、図12はピエゾジェット方式の液滴付与装置の構成を示し、同図において、231はガラス製第一ノズル、232はガラス製第二ノズル、233は円筒型ピエゾ、234はフィルター、235、236はインク液供給チューブ、237は電気信号入力端子をそれぞれ示す。なお図11、12において、ノズルを2本で示したがこれに限るものではない。

【0040】本発明においては、基板上の各素子部に溶液を液滴状に付与するにあたって、複数のインク吐出ノズルを使用することが好ましいが、この際、複数のインク吐出ノズル間の製造誤差が大きいとインクの吐出量がノズル間でばらついてしまい、多数の導電性薄膜の抵抗値や形状を小さなばらつきで形成することは困難である。そこで、本発明の好ましい実施形態では、(1)使用する複数のノズル各々の吐出量を検出する工程と、

(2)検出した吐出量の情報に基づいて吐出のために印加する駆動パルスをノズル毎に設定する吐出量補正工程と(3)前記吐出量補正工程により予め設定された駆動パルスにより吐出を行なう前記複数のノズルより基板上の各素子部に溶液を液滴状に少なくとも一個付与して導電性薄膜を形成する工程を有することにより、複数ノズルを使用しても多数の導電性薄膜をその抵抗値や形状のばらつきを抑えて形成することを可能としている。

【0041】以下(1)から(3)の各工程を順に説明する。まず、(1)使用する複数のノズル各々の吐出量を検出する工程では、後の(3)の工程で使用される複数のノズルからの吐出量の検出を行なう。検出する量としては、液滴の重量や体積を用いればよいが、それ以外にも吐出された有機金属液滴を焼成し熱分解して導電性薄膜とした状態での物質質量や抵抗値等の電気特性を用いることもできる。

【0042】続いて、(2)検出した吐出量の情報に基づいて吐出のために印加する駆動パルスをノズル毎に設定する吐出量補正工程について説明する。インクジェットヘッドにより吐出される液滴の体積は、圧電素子や熱エネルギー変換体に印加する駆動パルスを制御、例えば電圧、パルス幅、パルス形状を制御することにより、ピエゾジェット方式では圧電素子の変位量を、バブルジェット方式では熱エネルギー変換体上に発生する気泡の大きさを変化させることによりコントロールすることが可能である。

【0043】特にピエゾジェット方式では圧電素子の変位量を、印加する駆動パルスを制御することにより容易に変化させることができるため、吐出量の調整を広い範囲で制御性よく行なう事が可能である。

【0044】そこで、(1)の工程で検出された所定の吐出量からのずれ量に応じて、駆動パルスを補正して、各インク吐出ノズルからのインク吐出量を補正して所定

の値になるようにする。このとき設定された各ノズルに対する駆動パルスが(3)の工程での液滴付与時に使用されるものとなる。

【0045】次に、(3)前記吐出量補正工程により設定された駆動パルスにより吐出を行なう前記複数のノズルより基板上の各素子部に溶液を液滴状に少なくとも一個付与して導電性薄膜を形成する工程について説明する。液滴の材料には、先に述べた導電性薄膜となる元素或いは化合物を含有する水溶液、有機溶剤等を用いることができる。例えば、導電性薄膜となる元素或いは化合物がパラジウム系の例を以下に示すと、酢酸パラジウム-エタノールアミン錯体(PA-ME)、酢酸パラジウム-ジエタノールアミン錯体(PA-DE)、酢酸パラジウム-トリエタノールアミン錯体(PA-TE)、酢酸パラジウム-ブチルエタノールアミン錯体(PA-BE)、酢酸パラジウム-ジメチルエタノールアミン錯体(PA-DME)等のエタノールアミン系錯体を含んだ水溶液、また、パラジウム-グリシン錯体(Pd-Gly)、パラジウム-β-アラニン錯体(Pd-β-Ala)、パラジウム-DL-アラニン錯体(Pd-DL-Ala)等のアミノ酸系錯体を含んだ水溶液、さらには、酢酸パラジウム・ビス・ジ・プロピルアミン錯体の酢酸ブチル溶液等が挙げられる。

【0046】図1のように被塗布基板の液滴を付与する素子部の領域をインクジェット装置のm個の複数のノズルを用いて、前記m個の複数のノズルと被塗布基板とを相対移動して基板上の各素子部に溶液を液滴状に少なくとも1個付与する。この際、使用される各ノズルからの液滴の吐出量は、各々のノズルに対して(2)で設定した駆動パルスを印加することによって調整されているので、m個のノズルを用いて液滴の付与を行なっているにもかかわらず、基板全面にわたって吐出量のばらつきの低い液滴の付与を行なうことができる。

【0047】本発明では、m個の複数のノズルを使用する場合、単一のノズルで液滴の付与を行なう場合と比較してm倍の液滴付与能力を有し、同一の被塗布基板の処理を同一の相対移動速度で行なった場合に、1/mの時間で行なうことが可能であり、スループットの向上がはかれる。

【0048】このようにして基板上に付与された有機金属液滴は焼成することで熱分解され導電性薄膜となる。本発明では、基板全面にわたって吐出量のばらつきの低い液滴の付与が可能のため、形成される導電性薄膜の抵抗値や形状のばらつきも小さなものとなる。

【0049】こうして形成された、導電性薄膜4にフォーミング処理を施す。このフォーミング処理方法の一例として通電処理による方法を説明する。素子電極2, 3間に、不図示の電源を用いて通電を行なうと、導電性薄膜4の一部に、構造の変化した電子放出部5が形成される(図19(c))。この通電フォーミングによれば導

電性薄膜4に局所的に破壊、変形もしくは変質等の構造変化した部位が形成される。該部位が電子放出部5となる。通電フォーミングの電圧波形の例を図13に示す。電圧波形は、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを、連続的に印加する図13(a)に示した手法と、パルス波高値を増加させながら、電圧パルスを印加する図13(b)に示した手法がある。

【0050】図13(a)におけるT1及びT2は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常T1は1マイクロ秒~10ミリ秒、T2は、10マイクロ秒~100ミリ秒の範囲で設定される。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、表面伝導型電子放出素子の形態に応じて適宜選択される。このような条件のもと、例えば、数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【0051】図13(b)におけるT1及びT2は、図13(a)に示したのと同様とすることができる。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、例えば0.1Vステップ程度ずつ増加させることができる。

【0052】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔T2中に、導電性薄膜4を局所的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば0.1V程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて1Mオーム以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【0053】フォーミングを終えた素子には活性化処理を施すのが好ましい。活性化工程を施すことにより、素子電流If、放出電流Ieが、著しく変化する。

【0054】活性化処理は、例えば有機物質のガスを含む雰囲気下で、通電フォーミングと同様に、パルスの印加を繰り返すことで行なうことができる。この雰囲気は、例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気内に残留する有機ガスを利用して形成することができる他、イオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。このときの好ましい有機物質のガス圧は、前述の応用の形態、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため場合に依り適宜設定される。適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン酸、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることが出来、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど $C_n H_{2n+2}$ で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど $C_n H_{2n}$ 等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデ

ヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。この処理により雰囲気中に存在する有機物質から炭素あるいは炭素化合物が素子上に堆積し、素子電流 I_f 、放出電流 I_e が、著しく変化する。活性化工程の終了判定は、素子電流 I_f と放出電流 I_e を測定しながら行なう。なおパルス幅、パルス間隔、パルス波高値などは適宜設定される。

【0055】前記炭素あるいは炭素化合物とは、グラファイト（単結晶、多結晶の両者を指す）、非晶質カーボン（非晶質カーボン及び非晶質カーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を含むカーボン）であり、その膜厚は500オングストローム以下にするのが好ましく、300オングストローム以下であればより好ましい。

【0056】活性化工程を経て得られた電子放出素子は、安定化処理を行なうことが好ましい。この処理は真空容器内の有機物質の分圧が、 1×10^{-8} Torr 以下、望ましくは 1×10^{-10} Torr 以下で行なうのが良い。真空容器内の圧力は、 $1 \times 10^{-6.5} \sim 10^{-7}$ Torr が好ましく、特に 1×10^{-8} Torr 以下が好ましい。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的にはソーブションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることができる。さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して真空容器内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱した状態での真空排気条件は、80～200℃で5時間以上が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により変化する。なお、上記有機物質の分圧測定は質量分析装置により質量数が10～200の炭素と水素を主成分とする有機分子の分圧を測定し、それらの分圧を積算することにより求める。

【0057】安定化工程を経た後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することが出来る。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流 I_f 、放出電流 I_e が安定する。

【0058】本発明では、基板全面にわたって導電性薄膜の抵抗値や形状のばらつきを小さく形成できるため、その後のフォーミング処理も低ばらつきで行なうことが可能で、安定化工程まで終了した素子の特性も基板全面にわたってばらつきの小さなものとなる。

【0059】次に本発明の画像形成装置について述べる。画像形成装置に用いる電子源の電子放出素子の配列については種々のものが採用できる。まず、並列に配置

した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し（行方向と呼ぶ）、この配線と直交する方向（列方向と呼ぶ）で該電子放出素子の上方に配した制御電極（グリッドとも呼ぶ）により、電子放出素子からの電子を制御駆動する梯子状配置のものがあ

【0060】これとは別に、電子放出素子をX方向およびY方向に行列状に複数個配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。この単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【0061】本発明に従って、電子放出素子を複数個マトリクス状に配して得られる電子源について、図14を用いて説明する。図14において、71は電子源基板、72はX方向配線、73はY方向配線である。74は表面伝導型電子放出素子、75は結線である。

【0062】m本のX方向配線72は、 $D_{x1}, D_{x2}, \dots, D_{xm}$ からなり、導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線73は、 $D_{y1}, D_{y2}, \dots, D_{yn}$ のn本の配線よりなり、X方向配線72と同様に形成される。これらm本のX方向配線72とn本のY方向配線73との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している（m、nは共に正の整数）。

【0063】不図示の層間絶縁層は、 SiO_2 等で構成される。例えば、X方向配線72を形成した基板71の全面或は一部に所望の形状で形成され、特にX方向配線72とY方向配線73との交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が設定される。X方向配線72とY方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0064】表面伝導型放出素子74を構成する一对の電極（不図示）は、m本のX方向配線72とn本のY方向配線73と導電性金属等からなる結線75によって電気的に接続されている。

【0065】配線72と配線73を構成する材料、結線75を構成する材料及び一对の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0066】X方向配線72には、X方向に配列した表面伝導型放出素子74の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73にはY方向に配列した表面伝導型放出素子74の各列を入力信号に応じて、変調するための

不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号との差電圧として供給される。

【0067】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0068】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図15と図16および図17を用いて説明する。図15は画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図16は、図15の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。図17はNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【0069】図15において、71は図1で示した電子放出素子を複数配した電子源基板であり、81は電子源基板71を固定したリアプレート、86はガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85等が形成されたフェースプレートである。82は支持枠であり、該支持枠82には、リアプレート81、フェースプレート86がフリットガラス等を用いて接続されている。88はこれらにより構成された外囲器であり、例えば大気中あるいは窒素中で400～500度の温度範囲で10分以上焼成され、封着されたものである。

【0070】74は、図10で示した表面伝導型電子放出素子の一素子に相当する。72、73は、表面伝導型電子放出素子の各対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【0071】外囲器88は、上述の如く、フェースプレート86、支持枠82、リアプレート81で構成される。リアプレート81は主に電子源基板71の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基板71自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート81は不要とすることができる。即ち、基板71に直接支持枠82を封着し、フェースプレート86、支持枠82及び基板71で外囲器88を構成しても良い。一方、フェースプレート86、リアプレート81間に、スペーサ（耐大気圧支持部材）とよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器88を構成することもできる。

【0072】図16は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜はモノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色部材91と蛍光体92とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体92間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分と

する材料の他、光の透過及び反射が少ない材料であれば、これを用いることができる。

【0073】ガラス基板83に蛍光体を塗布する方法としては、モノクローム、カラーによらず、沈澱法、印刷法等が採用できる。蛍光膜84の内面側には、通常メタルバック85が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側の光をフェースプレート86側に鏡面反射させることにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常、「フィルミング」と呼ばれる。）を行ない、その後A1等を用いて堆積させることで作製できる。

【0074】フェースプレート86には、更に蛍光膜84の導電性を高めるため、蛍光膜84の外側（ガラス基板83側）に透明電極（不図示）を設けてもよい。

【0075】前述の封着を行なう際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【0076】図15に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。外囲器88は、前述の安定化工程と同様に、適宜加熱しながら、イオンポンプ、ソーブションポンプなどのオイルを使用しない排気装置により不図示の排気管を通じて排気し、10のマイナス7乗トール程度の真空度の有機物質の十分少ない雰囲気にした後、封止される。外囲器88の封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行なうこともできる。これは、外囲器88の封止を行なう直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器88内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、たとえば1×10マイナス5乗ないしは1×10マイナス7乗[Torr]の真空度を維持するものである。

【0077】次に、単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した表示パネルに、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行なうための駆動回路の構成例について、図17を用いて説明する。図17において、101は画像表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタである。105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、VxおよびVaは直流電圧源である。

【0078】表示パネル101は、端子Dox1乃至Doxm、端子Doy1乃至DoyN、及び高圧端子Hvを介して外部の電気回路と接続している。端子Dox1乃至Doxmには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、M行N列の行列状にマトリクス配線された表

面伝導型電子放出素子群を一行(N素子)ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【0079】端子Doy1乃至DoyNには、前記走査信号により選択された一行の表面伝導型電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子Hvには、直流電圧源Vaより、例えば10K「V」の直流電圧が供給されるが、これは表面伝導型電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0080】走査回路102について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S1ないしSmで模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0「V」(グラウンドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子Dox1ないしDoxmと電気的に接続される。S1乃至Smの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号Tscanに基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0081】直流電圧源Vxは、本例の場合には表面伝導型電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するように設定されている。

【0082】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号Tsyncに基づいて、各部に対してTscanおよびTsftおよびTmryの各制御信号を発生する。

【0083】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離(フィルター)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上Tsync信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0084】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号Tsftに基づいて動作する(即ち、制御信号Tsftは、シフトレジスタ104のシフトクロックであるということもできる)。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分(電子放出素子N素子分の駆動データに相当)のデータは、Id

1乃至IdnのN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0085】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号Tmryに従って適宜Id1乃至Idnの内容を記憶する。記憶された内容は、Id'1乃至Id'nとして出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0086】変調信号発生器107は、画像データId'1乃至Id'nの各々に応じて表面伝導型電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子Doy1乃至DoyNを通じて表示パネル101内の表面伝導型電子放出素子に印加される。

【0087】本発明に従った電子放出素子は放出電流Ieに対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧Vthがあり、Vth以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出閾値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出閾値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値Vmを変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅Pwを変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【0088】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0089】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものをもアナログ信号式のものをも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれれば良いからである。

【0090】デジタル信号式を用いる場合には、同期信号分離回路106の出力信号DATAをデジタル信号化する必要があるが、これには106の出力部にA/D変換器を設ければ良い。これに関連してラインメモリ105の出力信号がデジタル信号かアナログ信号かにより、変調信号発生器107に用いられる回路が若干異なったものとなる。即ち、デジタル信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パ

ルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えば高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器(カウンタ)及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器(コンパレータ)を組み合わせた回路を用いる。必要に応じて、比較器の出力するパルス幅変調された変調信号を表面伝導型電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0091】アナログ信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばオペアンプなどを用いた増幅回路を採用でき、必要に応じてレベルシフト回路などを付加することもできる。パルス幅変調方式の場合には、例えば、電圧制御型発振回路(VCO)を採用でき、必要に応じて表面伝導型電子放出素子の駆動電圧まで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0092】このような構成の画像表示装置においては、各電子放出素子に、容器外端子Dox1乃至Doxm、Doy1乃至Doy nを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。高圧端子Hvを介してメタルバック85、あるいは透明電極(不図示)に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0093】ここで述べた画像形成装置の構成は一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式などの他、これよりも多数の走査線からなるTV信号(例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV)方式をも採用できる。

【0094】次に、はしご型配置の電子源及び画像形成装置について図18を用いて説明する。図18は、はしご型配置の電子源の一例を示す模式図である。図18において、110は電子源基板、111は電子放出素子である。112(Dx1~Dx10)は、電子放出素子111を接続するための共通配線である。電子放出素子111は、基板110上に、X方向に並列に複数個配されている(これを素子行と呼ぶ)。この素子行が複数個配されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には、電子放出しきい値以下の電圧を印加する。各素子行間の共通配線Dx2乃至Dx9は、例えばDx2、Dx3を同一配線とすることもできる。この電子源を用い、図15を用いて上述したのと同様にして画像形成装置を構成することができる。

【0095】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

【実施例1】図1は、本発明の特徴を最もよく表す図であり、複数のノズルを有するインクジェット装置を用いた電子源基板への液滴付与方法を示した図である。図2は、図1の円内を拡大して示しており、インクジェット装置6と素子電極2、3部との位置関係と、各ノズルからの液滴の付与状況を拡大表示した概略図である。また、図3、4は液滴付与の際インクジェット装置6の各ノズルと基板61との相対移動を説明する概略図である。

10 【0096】以上の図1、2、3、4を主に用いて電子源の作製方法を順次説明する。まず、本実施例の場合、液滴の付与に使用するノズル数は2本とした。図1のように、ステージ9上に導電性薄膜が形成される前の電子源基板61がある。10は電子放出素子領域であり、この部分に対して2本のノズルを使用して液滴8の付与を行なう。

20 【0097】電子源基板61上の表面伝導型電子放出素子は実施形態で説明したものと同一構成で、各単素子としては図10に示したものと同様であり、基板1、素子電極2、3、導電性薄膜(微粒子膜)4および電子放出部5より構成される。また、この電子源基板61は、図2では不図示の配線電極も有する。

30 【0098】この電子源の作製例について簡単に述べる。まず、絶縁基板としてガラス基板を用いた。これを有機溶剤等により充分洗浄後、120℃の乾燥炉で乾燥させた。この基板上にPt膜(膜厚500Å)を用いて電極幅500μm、電極ギャップ間隔20μmの一对の素子電極を500行1500列計75000組行列状に形成し、電極に各々配線を接続した。この配線としては図6に示すようなマトリクス配置を採用した。

40 【0099】次に、液滴の原料溶液として、水溶液系のもので、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体の水溶液(ポリビニルアルコールが重量濃度0.05%、2-プロパノールが重量濃度15%、エチレングリコールが重量濃度1%、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体(Pd(NH₂CH₂CH₂H)₄(CH₃COO)₂)がパラジウム重量濃度で0.15%の組成になるように水に溶かした水溶液)を用い、インクジェット装置には、圧電素子を利用して溶液を吐出するピエゾジェット方式のものを用いて液滴付与を行なった。図3、4を用いて、電子放出領域に対してインクジェット装置の2本のノズルを使用して液滴の付与を行なう方法を説明する。

50 【0100】まず、電子放出素子領域10に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置の2本のノズル7a、7bについて、図5(a)に示すような一定の駆動パルス(パルス高さV₁ボルト)で液滴を吐出させ、吐出量の検出を行なった。吐出量の検出は、電極対の上に液滴の付与を行なったのち焼成して導電性薄膜としてその抵抗値を測定する方法で行なった。電極対としては、

本実施例で使用される基板と同様のもの素子電極まで形成された時点の基板の素子電極対を使用した、導電性薄膜の抵抗値を評価、比較することができるものであればよい。本実施例においては、各ノズルそれぞれについて、一つの電極対に対して液滴の付与を4回行ない焼成して作製された導電性薄膜の抵抗値を10素子分測定してその平均をそのノズルで形成される導電性薄膜の抵抗値とした。

【0101】このときの、各ノズルからの吐出量を示す抵抗値は、ノズル7aで形成された導電性薄膜の抵抗値が3.1kΩで、ノズル7bで形成された導電性薄膜の抵抗値が3.4kΩであり、導電性薄膜の抵抗値で0.3kΩの差があった。そこで、ノズル7bの吐出量がノズル7aと同量となるように、駆動パルスの電圧をVdボルトだけ高くすることにより調整して、図5(b)に示すような駆動パルスによってノズル7bからの液滴の吐出を行ない、ノズル7bにより形成される導電性薄膜の抵抗値が3.1kΩとなるようにした。

【0102】ピエゾジェット方式では圧電素子の変位量を、印加する駆動パルスを制御することにより容易に変化させることができるため、吐出量の調整も容易にできた。

【0103】続いて、電子放出素子領域に対する液滴の付与を行なったが、素子部の右上にある2本のノズル7a、7bが、X方向11、Y方向12に基板61と相対的に移動することにより素子領域10の各素子部に液滴を付与した(図3)。各素子電極のギャップ部分へは、X方向の同一の相対移動を4回繰り返して、計4滴の液滴を重ねて付与した。また、2本のノズル7a、7bの間隔lnは、素子列のY方向側のピッチYpとした(図2)。ノズルと基板との相対移動は、X方向11とY方向12ともに駆動速度・駆動距離が2ノズルとも同一となるように行なった。これは、ノズルを有するインクジェット装置側(ヘッド側)の駆動または基板側ステージ駆動のどちらで行なうことも可能であるが、本実施例の場合はインクジェット装置側(ヘッド側)を固定し、基板側を駆動した(図3)。また、2本のノズルの間隔を、素子列のX方向側のピッチと同じにして、X方向、Y方向を入れ替えた相対移動によって液滴の付与を行なうことも可能である。

【0104】図3の矢印はそれぞれのノズルの相対移動パターンを示し、13はX方向駆動ストローク、14はY方向駆動ストロークである。図中、ノズル7aの移動パターンを実線で、ノズル7bの移動パターンを破線で示した。図4に示した同一の電子放出領域10を有する基板に対して1本のノズルで液滴の付与を行なう場合の相対移動パターンと比較すると、2本のノズルを使用して電子放出素子領域への液滴の付与を分担しているの

域全面への付与を行なうことが可能となり、付与時の相対移動の駆動スピードが同じだとしてノズルが1本の場合の約2分の1の時間で処理可能となった。

【0105】液滴を付与した後、350℃の焼成炉で20分間加熱し、有機成分を除去することで、素子電極部には酸化パラジウム(PdO)微粒子からなる導電性薄膜を形成した。焼成後の導電性薄膜の円状の直径は、約100μmで、膜厚は150Åであった。素子長は約100μmということになる。電子放出領域に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置の2本のノズルの吐出量の差を抑えるように、それぞれのノズルに対して駆動パルスを設定したため、基板全面にわたって導電性薄膜の直径や膜厚のばらつきが低くおさえられたものであった。

【0106】次に、導電性薄膜4が形成された本実施例の基板を図22の真空処理装置に設置し、真空ポンプにて10⁻⁸Torrの真空度まで排気した。

【0107】図22の真空処理装置について説明する。図22は真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置はフォーミング工程、活性化工程、安定化工程を行える。なお、図中では配線等は省略している。図22においても、図10に示した部位と同じ部位には図10に付した符号と同一の符号を付している。図22において、175は真空容器であり、176は排気ポンプである。真空容器175内には電子放出素子が配されている。即ち、1は電子放出素子を構成する基体であり、2及び3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。171は電子放出素子に素子電圧Vfを印加するための電源、170は素子電極2、3間の導電性薄膜4を流れる素子電流Ifを測定するための電流計、174は素子の電子放出部より放出される放出電流Ieを捕捉するためのアノード電極である。173はアノード電極174に電圧を印加するための高圧電源、172は素子の電子放出部5より放出される放出電流Ieを測定するための電流計である。また、177は活性化工程を行う際に使用する有機ガス発生源である。排気ポンプ176は、ターボポンプ、ドライポンプ、イオンポンプ等からなる超高真空装置系により構成した。ここに示した電子源を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより350℃まで加熱できる。

【0108】上述した、図22の真空処理装置内でフォーミング工程を施した。素子電極2、3間に通電を行うと、導電性薄膜4の部位に亀裂が形成された。通電フォーミングの電圧波形はパルス波形で、パルス波高値を0Vから0.1Vステップで増加させる電圧パルスを印加した。電圧波形は矩形波とし、パルス幅とパルス間隔はそれぞれ1msec、10msecとした。通電フォーミング処理は、導電性薄膜の抵抗値が1MΩ以上となったときに終了した。

【0109】図23に本実施例で用いたフォーミング波

形を示す。なお、素子電極2, 3において、一方の電極を低電位として他方を高電位側として電圧は印加される。

【0110】フォーミングを終えた素子には活性化工程と呼ばれる処理を行つた。活性化工程とはフォーミングで形成した高抵抗部に炭素及び炭素化合物を形成することで、素子電流圧放出電流 I_e が著しく変化する工程である。

【0111】活性化工程は、アセトンガスを 10^{-3} Torr導入し、パルス波高値15V、パルス幅1msec、パルス間隔10msecとした矩形波のパルスの印加を20分繰返した。

【0112】図24に活性化工程で用いたパルス波形を示す。本実施例では、素子電極2, 3に対して交互に低、高電位がパルス間隔毎に入れ替わるように印加した。

【0113】つづいて、安定化工程を行つた。安定化工程は、真空容器内の雰囲気などに存在する有機ガスを排気し、炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制し、素子電流 I_f 、放出電流 I_e を安定させる工程である。真空容器全体を250℃に加熱して、真空容器内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気した。このとき、真空度は 1×10^{-8} Torrであった。これで、表面伝導型電子放出素子群を有した電子源が完成した。

【0114】ノズル7a、ノズル7bの吐出量の調整を行わず、両者とも図5(a)に示した同一の駆動パルスで液滴の付与を行なった場合の導電性薄膜の抵抗値のばらつきは、ノズル7aにより作成された32500個については平均の抵抗値が3.1k Ω 、変動係数(標準偏差/平均)が5.0%であり、ノズル7bで形成された32500個の平均の抵抗値が3.4k Ω 、変動係数(標準偏差/平均)が5.2%であり、基板全面の75000個では平均の抵抗値が3.25k Ω 、変動係数(標準偏差/平均)が7.5%だったのに対して、本実施例では、ノズル7aにより作成された32500個については平均の抵抗値が3.1k Ω 、ばらつきを示す変動係数(標準偏差/平均)が5.0%であり、ノズル7bで形成された32500個の平均の抵抗値が3.1k Ω 、変動係数(標準偏差/平均)が5.2%であり、基板全面の75000個では平均の抵抗値が3.1k Ω 、変動係数(標準偏差/平均)が5.1%であった。さらに電子源としたときの電子放出量のばらつきは、吐出量の調整を行わない場合が9.0%に対して、本実施例が5.8%で、導電性薄膜の抵抗値のばらつき、電子放出量のばらつきともに本実施例の方が小さいものであった。

【0115】以上の実施例1で示した方法により作製した大面積電子源によれば、素子間の電子放出特性ばらつきの低く抑えられた良好な電子放出特性が得られた。

【0116】【実施例2】実施例2として本発明の製造

方法による電子源を有する画像形成装置の製造例を説明する。本実施例では、図7のように一対の電極2, 3が500行1500列の計7500組を行列状に配置し、その電極が配線と梯子状に接続された電子源を用いた。

【0117】この電子源の作製例においても、実施例1と基本的な考え方は全く同様であるが、液滴の付与に使用するノズル数については4本とした。また、液滴の原料溶液としては、有機溶剤系のもので、酢酸パラジウム-ビス-ジプロピル-アミン錯体の酢酸ブチル溶液を用いた。インクジェット装置には、圧電素子を利用して溶液を吐出するピエゾジェット方式のものを用いた。

【0118】電子放出領域に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置4本のノズルについては、実施例1と同様に一定の駆動パルスで液滴を吐出させ、吐出量の検出を行なった。本実施例では、吐出量の検出方法は、各ノズルから液滴を一定量吐出するのに何滴必要かを測定することにより1滴あたりの吐出量を測定する方法とした。

【0119】具体的には、事前に単位長さあたりの体積(容積)を測定しておいた細管を、ヘッド(ノズル)へのインク供給経路の一部として設置する。インクを入れる際に細管内にマーカー(例えば気泡)をいれておき、一定の周波数でノズルから液滴の吐出を行ない、マーカーが一定の距離を移動するのに要した時間を測定する。本実施例では100mmあたりの体積(容積)が30 μ l(300nl/mm)のガラス製の細管を用い、吐出周波数1000Hzでの測定を行なった。この場合、例えば、100mm移動するのに600秒かかれば、液滴60万滴で30 μ lであり、1滴の量にすると50plとなる。

【0120】本実施例では、4つのノズル7a~7dからの1滴の吐出量は、ノズル7aが50pl、ノズル7bが48pl、ノズル7cが51pl、ノズル7dが49plであった。そこで、ノズル7b~7dの吐出量が50plになるように駆動パルスの電圧をそれぞれのノズル毎に調整してノズル7aと同量の液滴の吐出をするようにした。

【0121】続いて、電子放出領域に対する液滴の付与を行なったが、図8に示すように、素子部の右上にあるノズル7a~7dを、X方向11、Y方向12に基板61に対して相対移動させることにより素子領域10の各素子部に液滴を付与した。また、4本のノズルの間隔は、素子列のY方向側のピッチと同一とした。ノズルと基板との相対移動は、X方向11とY方向12ともに駆動速度・駆動距離が4ノズルとも同一の相対移動である。本実施例の場合はヘッド側を固定し、基板側を駆動した。

【0122】図8の矢印はそれぞれのノズルの相対移動パターンを示す。13はX方向駆動ストローク、14は

Y方向駆動ストロークである。ノズル1本あたりのX方向の相対移動量が1本のノズルで液滴の付与を行なう場合の4分の1になり、付与時の相対移動の駆動スピードが同じだとしてノズルが1本の場合の約4分の1の時間で処理可能となった。

【0123】各素子電極のギャップ部分へは実施例1と同様、順次4回づつ液滴を重ねて付与した。この際、同一素子に対しての液滴の付与間隔も実施例1と同様とした。液滴を付与した後、350℃の焼成炉で20分間加熱し、有機成分を除去することで、素子電極部には酸化パラジウム(PdO)微粒子からなる導電性薄膜を形成した。焼成後の導電性薄膜の円状の直径は、約100μmで、膜厚は150Åであった。素子長は約100μmということになる。電子放出領域に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置の4本のノズルの吐出量の差を抑えることができるように、それぞれのノズルに対して駆動パルスを設定したため、基板全面にわたって導電性薄膜の直径や膜厚のばらつきが低くおさえられたものであった。

【0124】さらに、導電性薄膜が形成された素子電極間2、3に電圧を印加して、導電性薄膜に通電フォーミング処理等をして電子放出部を形成し、更に活性化処理を行い表面伝導型電子放出素子群を有した電子源を完成させた。

【0125】この電子源に図15に示すようにフェースプレート86、支持枠82、リアプレート81とにより外囲器を形成し、安定化処理を行ってから真空封止を行なった後、図17に示すようなNTSC方式のテレビ信号に基づきテレビジョン表示を行なうための駆動回路を有する画像形成装置を作製した。

【0126】本実施例の画像形成装置の輝度のばらつきは変動係数(標準偏差/平均)として3.0%であり、ノズル間の吐出量を補正しないで作製した場合の7.0%よりも低いものであった。

【0127】以上の実施例2で示した方法により作製した大面積画像形成装置によれば、輝度ばらつきの小さい良好な画質が得られた。

【0128】【実施例3】実施例3として本発明の製造方法による表面伝導型電子放出素子を有する電子源の製造例を説明する。なお、本実施例では、図6と同様に電極を複数個行列状に配置し、その電極を配線でマトリクス状に接続したもので、基板サイズは実施例1の約2倍の寸法で、電子放出領域が2倍のものをを用いた。

【0129】この電子源の作製例も、実施例1と基本的な考え方は全く同様であるが、液滴の付与に使用するノズル数については8本とした。また、液滴の原料溶液としては、水溶液系のもので、酢酸パラジウム-エタノール-アミン錯体の水溶液(ポリビニルアルコールが重量濃度0.05%、2-プロパノールが重量濃度15%、エチレングリコールが重量濃度1%、酢酸パラジウム-

エタノール-アミン錯体(Pd(NH₂CH₂CH₂OH)₄(CH₃COO)₂)がパラジウム重量濃度で0.15%、の組成になるように水に溶かした水溶液)を用いた。インクジェットヘッドには、熱エネルギーを利用して溶液に気泡を発生させ、該気泡の生成に基づいて溶液を吐出するバブルジェット方式のものをを用いた。また、本実施例では電子放出領域を縦横2×2に4分割したそれぞれの領域に対して2本ずつのノズルを対応させ、各領域でのノズルと基板の相対移動は実施例1と同じパターンで行なった(図9)。

【0130】電子放出領域に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置8本のノズルについては、一定の駆動パルスで液滴を吐出させ、吐出量の検出を行なった。この際、駆動パルスとしては矩形波を使用した。本実施例では、実施例2と同じ方法を用いて各ノズルからの吐出量を測定した。測定した結果、各ノズルからの1滴の吐出量は、ノズル7aが50p1、ノズル7bが48p1、ノズル7cが52p1、ノズル7dが50p1、ノズル7eが50p1、ノズル7fが50p1、ノズル7gが50p1、ノズル7hが49p1であった。そこで、ノズル7b、7c、7hの吐出量が50p1になるように駆動パルスの幅をそれぞれのノズル毎に調整して他のノズルと同量の液滴の吐出をするようにした。

【0131】各素子電極対のギャップ部分へは実施例1と同様、順次4回づつ液滴を重ねて付与した。この際、同一素子に対しての液滴の付与時間間隔は実施例1と同様の条件とした。液滴を付与した後、350℃の焼成炉で20分間加熱し、有機成分を除去することで、素子電極部には酸化パラジウム(PdO)微粒子からなる導電性薄膜を形成した。焼成後の導電性薄膜の円状の直径は、約100μmで、膜厚は150Åであった。素子長は約100μmということになる。電子放出領域に対して液滴の付与を行なうインクジェット装置の8本のノズルの吐出量のばらつきを抑えるために、それぞれのノズルに対して駆動パルスを設定したため、どのノズルを使って液滴の付与が行なわれた導電性薄膜であっても直径や膜厚のばらつきが低く抑えられたものであった。

【0132】さらに、導電性薄膜が形成された素子電極間2、3に電圧を印加して、導電性薄膜に通電フォーミング処理等をして電子放出部を形成し、更に活性化処理、安定化処理を行って表面伝導型電子放出素子群を有した電子源を完成させた。

【0133】以上の実施例3で示した方法により作製した大面積電子源は、電子放出特性のばらつきが低く抑えられたものであった。

【0134】

【発明の効果】本発明によれば、複数のノズルから同時並行的に液滴を付与することができ、短時間で多数の液滴の付与を行うことができる。それによって電子源や画像形成装置のスループットが向上する。更にまた、各ノ

ズルからの吐出量を事前に検出し、検出した吐出量がばらついている場合等においては、所望の吐出量からずれているノズルに対して印加する駆動波形を補正して、各ノズルからの吐出量を補正し、所望の量を吐出させることができる。また、液滴の付与により形成される導電性薄膜の形状や抵抗値のばらつきを低く押さえることができる。よって、どのノズルを用いて液滴を付与して形成される導電性薄膜であっても同様の特性の導電性薄膜が形成される。したがって、電子放出特性のばらつきが抑えられる。

【0135】従って、電子放出特性のばらつき、画質の輝度のばらつきの低い良好な電子源及び画像形成装置が、良好なスループットで容易に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施例に係る液滴付与方法を示す概略構成図である。

【図2】 図1の円内のヘッドと素子部の一部を拡大表示した概略構成図である。

【図3】 本発明の第1の実施例に係る複数ノズルによる液滴付与状況を示す模式図である。

【図4】 従来の単一ノズルによる液滴付与状況を示す模式図である。

【図5】 インクジェット装置の各ノズルに印加する駆動パルスの例を示す図である。

【図6】 本発明に適用しうるマトリクス配置型の電子源の模式図である。

【図7】 本発明に適用しうるはしご配置型の電子源の模式図である。

【図8】 本発明の第2の実施例による複数ノズルによる液滴付与状況を示す模式図である。

【図9】 本発明の第3の実施例による複数ノズルによる液滴付与状況を示す模式図である。

【図10】 本発明が適用される表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面および断面図である。

【図11】 本発明に用いるインクジェット装置の一例を示す図である。

【図12】 本発明に用いるインクジェットの他の例を示す図である。

【図13】 本発明の電子源の製造に際して採用できる通電フォーミング処理における電圧波形の一例を示す模式図である。

【図14】 本発明に適用しうるマトリクス配置型の電子源を示す模式図である。

【図15】 本発明に適用しうるマトリクス配線の画像形成装置の表示パネルを示す模式図である。

【図16】 図15の表示パネルにおける蛍光膜の一例を示す模式図である。

【図17】 本発明の画像形成装置に適用しうるNTS

C方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【図18】 本発明に適用しうるはしご型配線による電子源を示す模式図である。

【図19】 従来の液滴付与の一例を示す模式図である。

【図20】 従来の表面伝導型電子放出素子の模式的斜視図である。

【図21】 従来の表面伝導型電子放出素子の模式的平面図である。

【図22】 実施例1で用いた真空処理装置である。

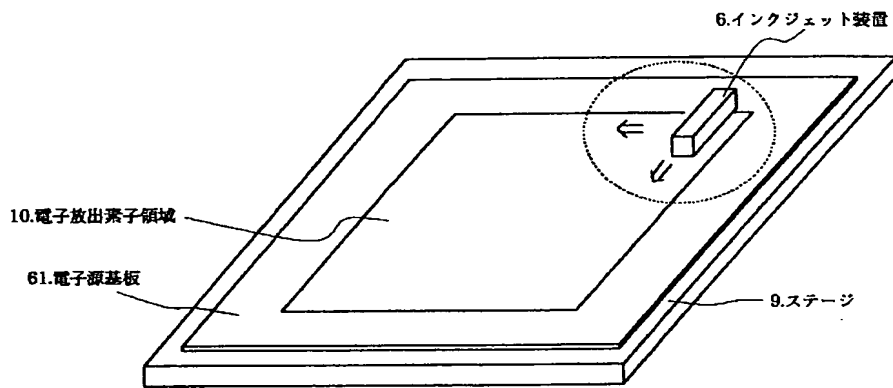
【図23】 実施例1で用いた通電フォーミング波形である。

【図24】 実施例1の活性化工程で用いたパルス波形である。

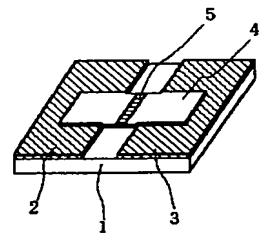
【符号の説明】

1：基板、2，3：素子電極、4：導電性薄膜、5：電子放出部、6：インクジェット装置、7a～7h：ノズル、8：液滴、9：ステージ、10：電子放出素子領域、11：X方向、12：Y方向、13：X方向駆動ストローク、14：Y方向駆動ストローク、61：導電性薄膜形成前の電子源基板、71：電子源基板、72：X方向配線、73：Y方向配線、74：表面伝導型電子放出素子、75：結線、76：導電性薄膜形成領域、81：リアプレート、82：支持枠、83：ガラス基板、84：蛍光膜、85：メタルバック、86：フェースプレート、87：高圧端子、88：外圍器、91：黒色部材、92：蛍光体、101：表示パネル、102：走査回路、103：制御回路、104：シフトレジスタ、105：ラインメモリ、106：同期信号分離回路、107：変調信号発生器、Vx、Va：直流電圧源、110：電子源基板、111：電子放出素子、112（Dx1～Dx10）：電子放出素子を配線するための共通配線、221：基板、222：熱発生部、223：支持板、224：液流路、225：第1ノズル、226：第2ノズル、2217：インク流路間隔壁、228，229：インク液体室、2210，2211：インク液体の供給口、2212：天井板、231：第1ノズル、232：第2ノズル、233：円筒形ピエゾ、234：フィルター、235，236：インク供給液体チューブ、237，357：電気信号入力端子、170：素子電流Ifを測定する電流計、171：素子電圧Vfを印加する電源、172：放出電流Ieを測定する電流計、173：アノード電極174に電圧を印加する高圧電源、174：放出電流Ieを捕捉するアノード電極、175：真空装置、176：排気ポンプ、177：有機ガス発生源。

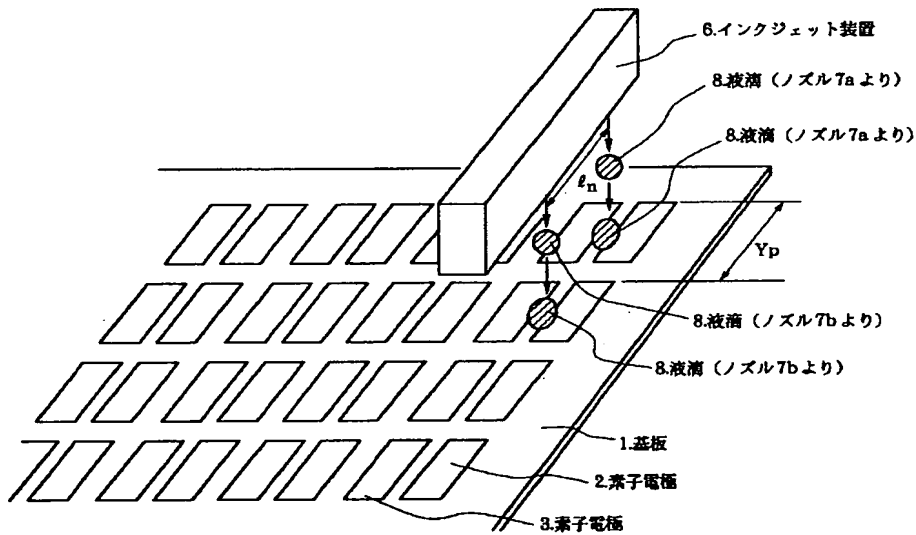
【図 1】



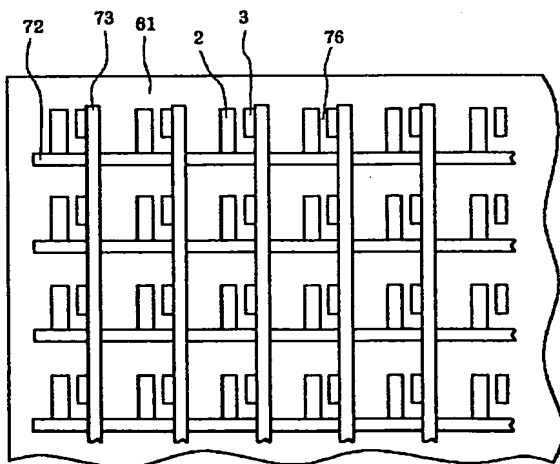
【図 20】



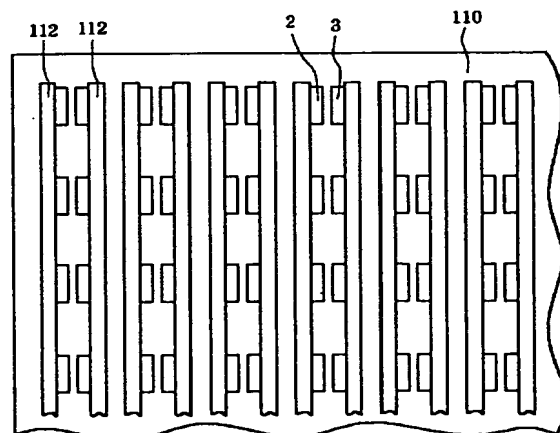
【図 2】



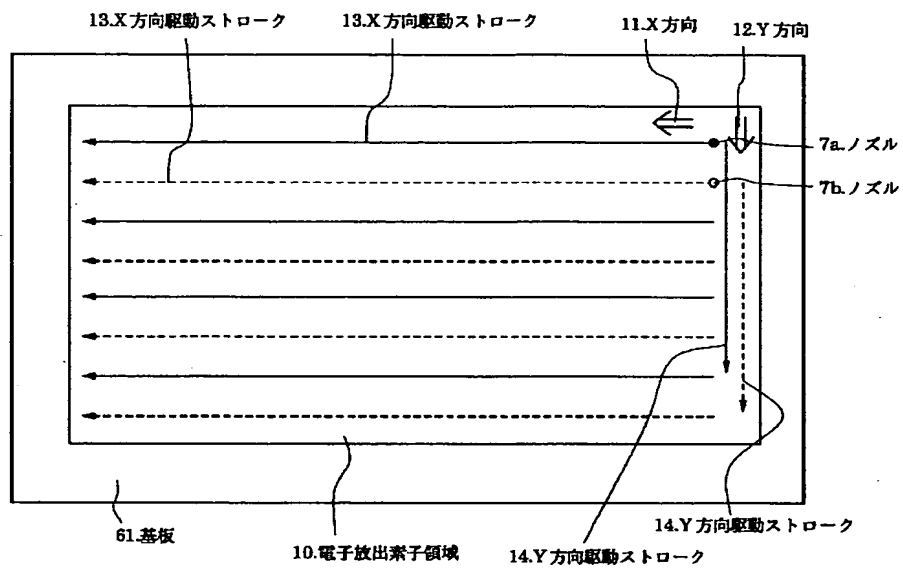
【図 6】



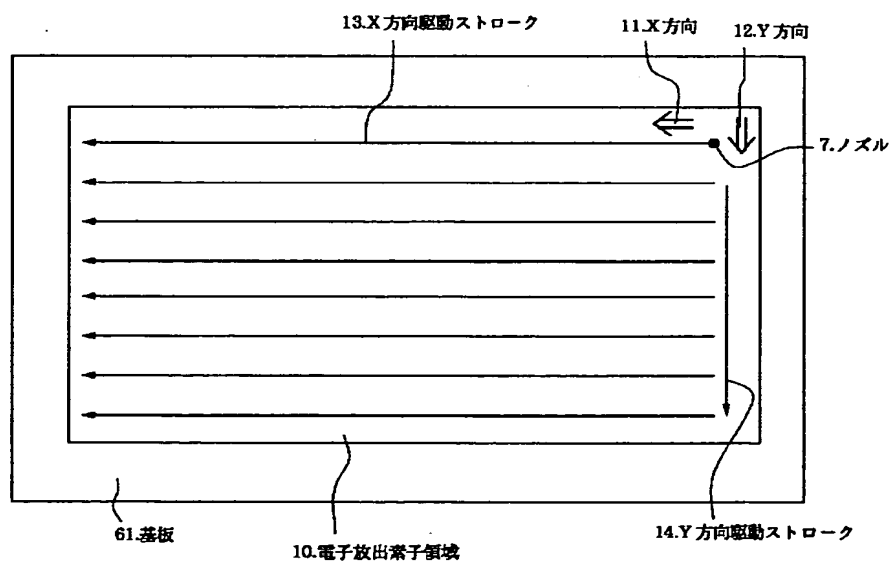
【図 7】



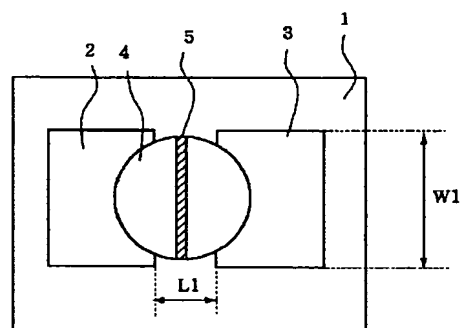
【図 3】



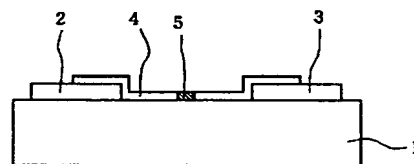
【図 4】



【図 10】

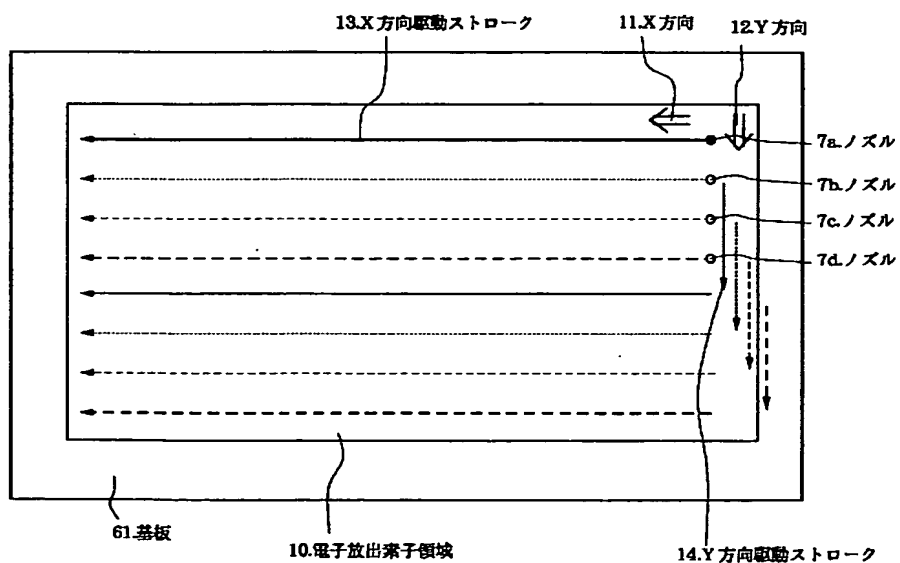


(g)

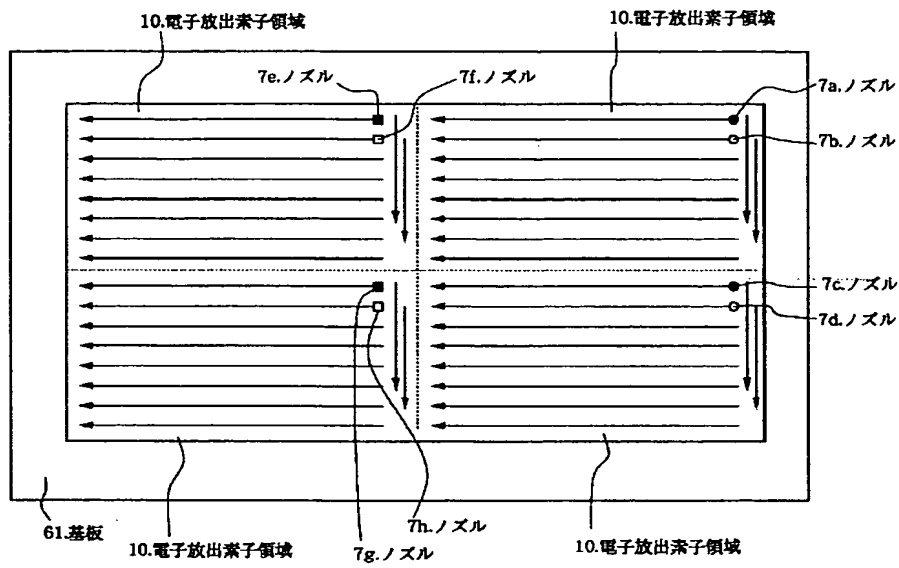


(b)

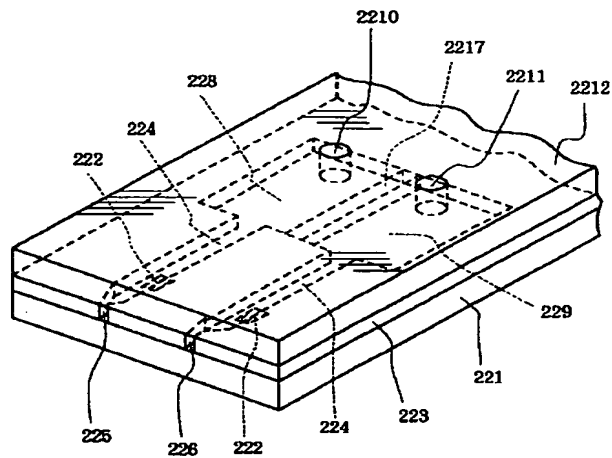
【図 8】



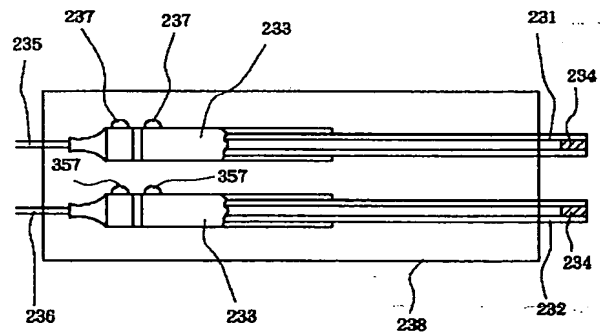
【図9】



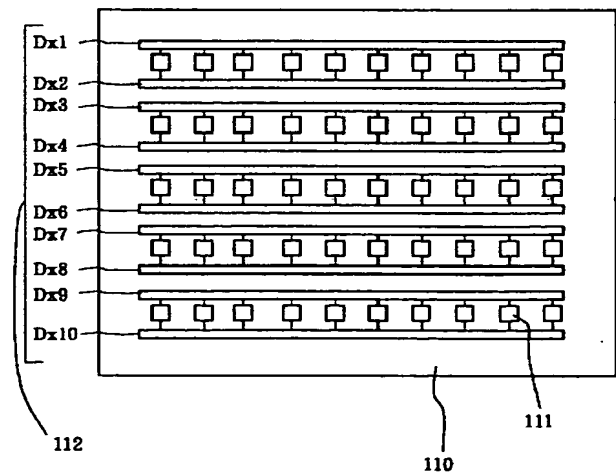
【図11】



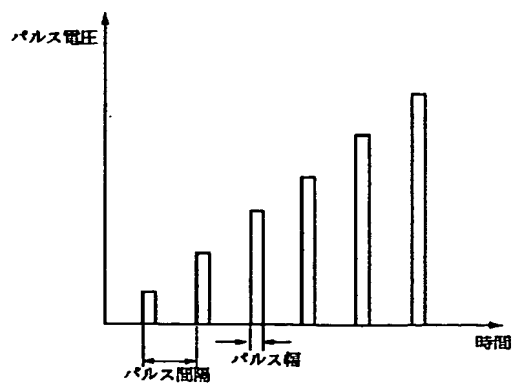
【図12】



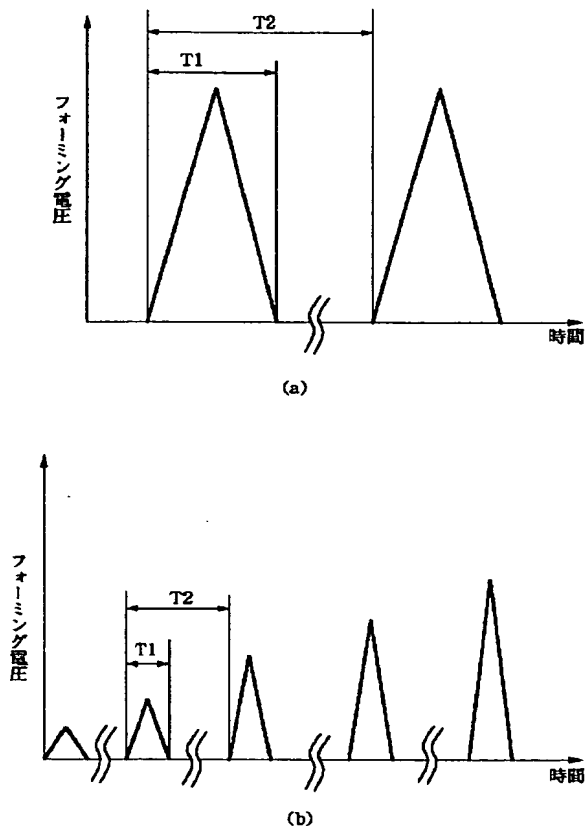
【図18】



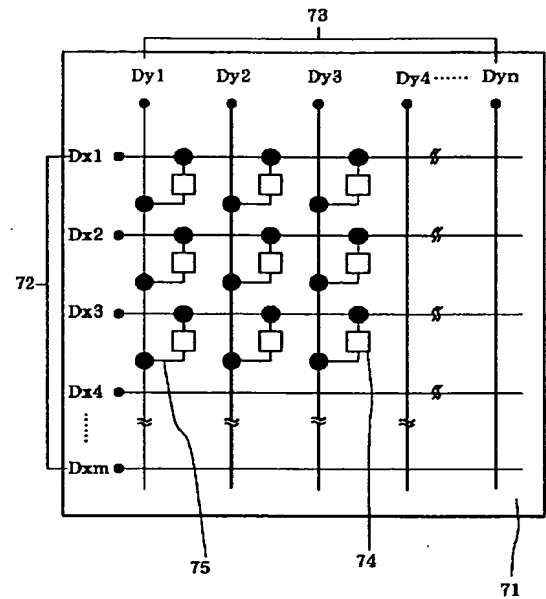
【図23】



【図13】

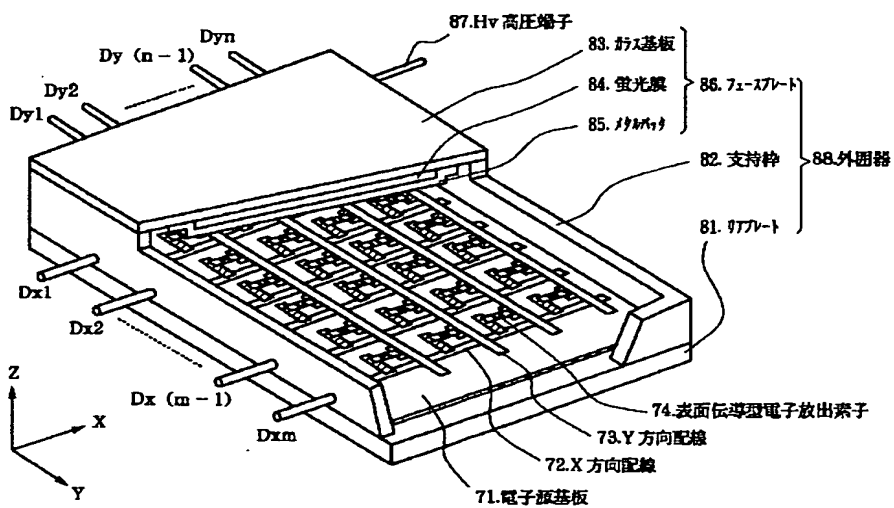


【図14】



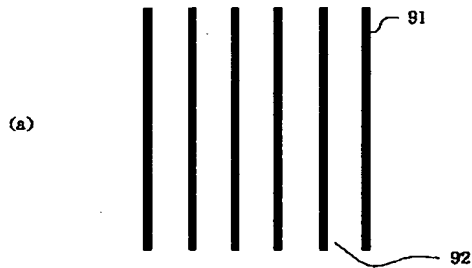
実施態様図

【図15】

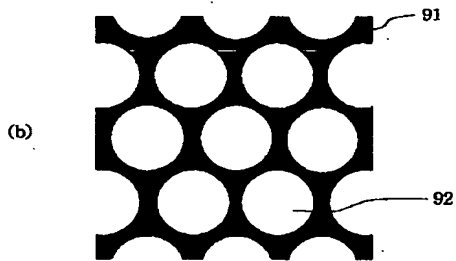


【図16】

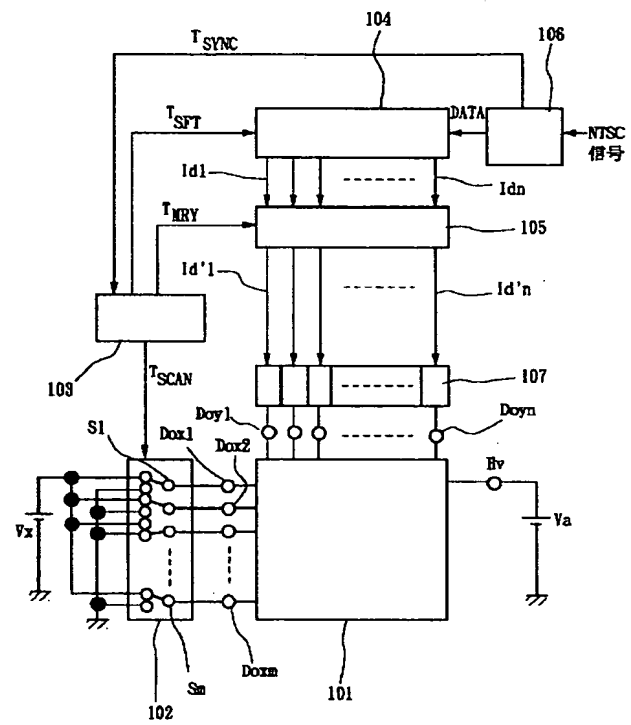
ストライプ



マトリクス

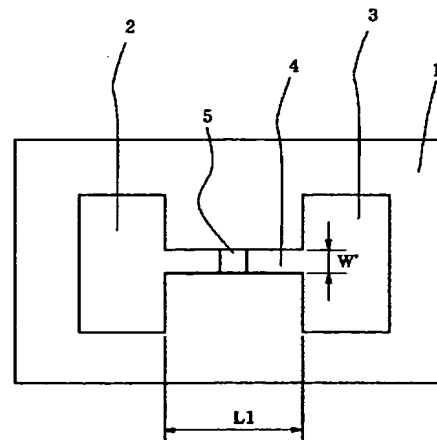
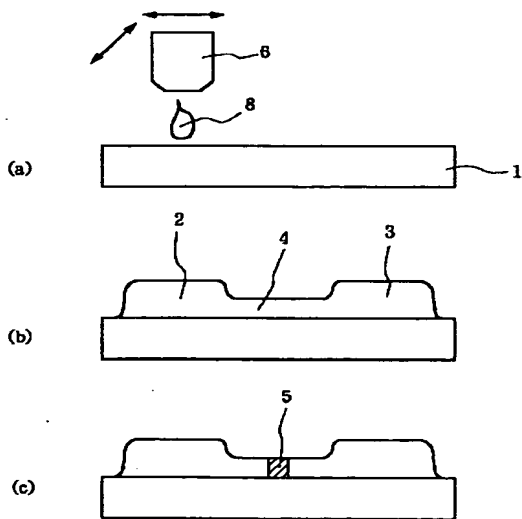


【図17】

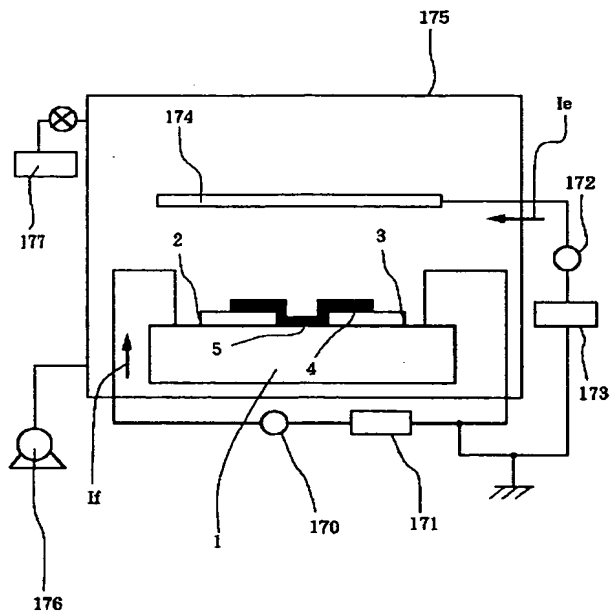


【図21】

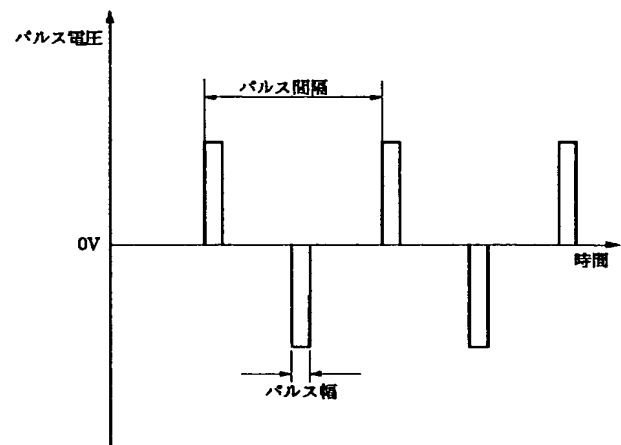
【図19】



【図22】



【図24】



フロントページの続き

(72)発明者 三島 誠治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内